



Ueber

s Tollallylsulfür (Thionessal) und
Tolallylsulfid.

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde,

welche nebst beigefügten Thesen

mit

**Zustimmung der hochlöblichen philosophischen Facultät
der Universität Greifswald**

am 14. Mai 1867 um 11 Uhr

in lateinischer Sprache öffentlich vertheidigen wird

Moritz Fleischer

aus Cleve.

Opponenten:

F. BAUMSTARK, DR. PHIL.

C. KOCH, CAND. MED.

A. MAHNER, STUD. MED.

Greifswald.

Druck der Königl. Universitäts - Buchdruckerei von F. W. Kunike.

Meinem Vater

dem Professor M. Fleischer

in Berlin.

Bei der trockenen Destillation des Schwefelbenzenes, des durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff-Ammoniak auf Bittermandelöl entstandenen Products, erhielt Laurent¹⁾ 1844 einen Kohlenwasserstoff, den er Stilben nannte und für welchen er die Formel $C_{28}H_{24}$ aufstellte, und einen schwefelhaltigen Körper, dem er die Formel $C_{26}H_{18}S$ und den Namen Thionessal gab.

Bei gleicher Behandlung des Benzylsulfürs $C_{14}H_{14}S$ und des Benzylbifulfürs $C_{14}H_{14}S_2$ aus Chlortoluol beobachtete Märcker²⁾ 1865 neben der Bildung von Toluol und Benzylsulfhydrat auch das Entstehen von Stilben (Tolyliden), Thionessal und einer zweiten Schwefelver-

1) Laurent: Ueber die Destillationsproducte des Benzensulfürs und des Benzazotürs. Journ. f. pr. Ch. 35, 444. — Revue scientif. No. 56, 1844.

2) Märcker: Ueber einige schwefelhaltige Derivate des Toluols. Ann. d. u. Pharm. 136, 76.

bindung, welche zwischen Stilben und Thionessal destillirte, deren Analyse die Formel $C_{14}H_{10}$

ergab, und die er Tolallylsulfür, $\left(\begin{array}{c} C_7 H_5 \\ C_7 H_5 \end{array} \right\{ S$
analog dem Allylsulfür $\left(\begin{array}{c} C_3 H_5 \\ C_3 H_5 \end{array} \right\{ S$) nannte.

Diese letzten drei Verbindungen, Stilben, allylsulfür, Thionessal, entstehen ferner bei trockenen Destillation des Sulfobenzols und Disulfobenzols, erhalten durch Einwirkung von weinzigem Kaliumsulfhydrat auf Chlorobenzol, und durch Behandeln von Chlorobenzol mit weingem Einfach-Schwefelkalium gebildeten Oeles¹⁾

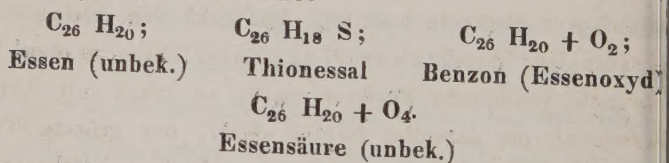
Während über das Stilben bereits umfassendere Angaben vorliegen, sind mit dem Thionessal nur wenige, mit dem Tolallylsulfür noch keine Versuche angestellt worden. Das Verhalten dieser Körper gegen Reagentien und die daraus abzuleitende empirische und rationelle Formel festzustellen war der Zweck meiner Arbeiten, und sind es hauptsächlich die bei der Untersuchung des Thionessal erhaltenen Resultate, welche einer hohen philosophischen Facultät vorzulegen ich die Ehre habe.

Ausgeführt wurden die betreffenden Versuche

1) Fleischer: Ueber das Sulfobenzol und Disulfobenzol Ann. (Chem. u. Pharm. 140, 234.

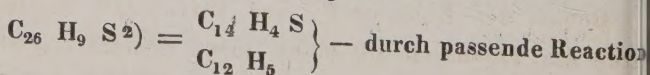
hiesigen academischen Laboratorium, und er-
eife ich mit Freuden die Gelegenheit, meinem
chverehrten Lehrer, Herrn Prof. Limpricht, für
n mir wie immer, so auch bei dieser Arbeit freund-
hst gewährten Rath meinen herzlichsten Dank
szusprechen.

Laurent betrachtete das Thionessal als ein Glied der thionessalreihe hypothetischen Reihe:



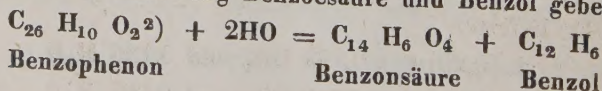
Darnach liesse sich erwarten, dass das Thionessal durch geeignete Oxydationsmittel des Schwefels beraubt und in Essenoxyd oder Essensäure übergeführt werden würde.

Gmelin¹⁾ sah das Thionessal als eine den Acetonen entsprechende gepaarte Verbindung an:



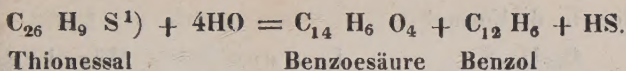
könnte es demnach gelingen, ein Zerfallen des Thionessals in zwei Verbindungen herbeizuführen, von denen die eine 12 C, die andere 14 C enthielte.

Wie das Benzophenon beim Erhitzen mit Natronkalk in Benzoessäure und Benzol zerfällt, so könnte das Thionessal bei gleicher Behandlung Benzoessäure und Benzol geben:



1) Gmelins Handbuch VI 147; IV 182.

2) C = 6, S = 16, O = 8.



Die Versuche, die ich zur Zerlegung des Thionessals stellte, lieferten jedoch ganz andere Resultate und führten mich zu der Ansicht, dass die von Laurent für das Thionessal und seine Substitutionsproducte aufgestellte Formel unrichtig sei. Es wurde desswegen dieser Körper noch einmal einer genauen Analyse unterworfen.

Das angewandte Thionessal war nach der von Märcker angegebenen Methode bereitet. Das nach dem Abdestilliren des Toluylens durch Anwendung starker Hitze in den Retortenhalshals getriebene Product wurde so lange mit Aether gewaschen, bis derselbe farblos ablief; der grösste Theil des Tolallylsulfurs wurde auf diese Weise entfernt, der Rückstand durch häufiges Umkrystallisiren aus grossen Mengen siedenden Alkohols völlig gereinigt. Er krystallisirte in blendend weissen langen Nadeln, welche bei 280° C. schmolzen.

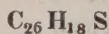
Behufs der Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmung wurde das Thionessal mit einer langen Schicht von chromsaurem Blei innig gemengt, der vordere Theil des Rohres nur gelinde erhitzt, und die Verbrennung im Sauerstoffstrom beendet. Es verbrennt wie auch die meisten seiner Abkömmlinge äusserst schwer; es ist zur völligen Oxydation des abgeschiedenen Kohlenstoffs nöthig, eine geraume Zeit Sauerstoff über zu leiten.

Es lieferten

- I. 0,251 gr. 0,799 CO₂ und 0,126 H₂O.
- II. 0,198 gr. 0,6305 CO₂ und 0,097 H₂O.

1) C = 6, S = 16, O = 8.

Ber. n. d. Formel



Laurent

Gef.

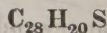
Märcker

I. II.

C — 312 —	86,2	86,35	86,1	85,9
H — 18 —	5,0	4,9	5,3	5,2
S — 32 —	8,8	8,8	—	8,8
362	100,0	100,05		99,9

Ber. n. d. Formel

Fleischer



I. II.

86,7	86,7	C — 336 —	86,6
5,2	5,4	H — 20 —	5,2
—	—	S — 32 —	8,2
		388	100,0

Die von Laurent aufgestellte Formel $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{S}$ sche durch die Analyse einiger von ihm dargestellter Substitutionsproducte bestätigt zu werden. Durch Behandeln Thionessals mit Brom erhielt er eine feste, in Aether, kohol und Steinöl unlösliche Masse. Die Kohlen- und W serstoffbestimmung wies auf die Formel $\text{C}_{26}\text{H}_{14}\text{Br}_4\text{S}$.

Ber.

Gef.

Ber.

n. d. Formel $\text{C}_{26}\text{H}_{14}\text{Br}_4\text{S}$

n. d. Formel $\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{Br}_4$

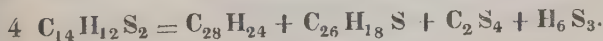
C — 312 — 46,0	46,5	C — 336 — 47,6
H — 14 — 2,1	2,2	H — 16 — 2,3
Br — 320 — 47,2	—	Br — 320 — 45,5
S — 32 — 4,7	—	S — 32 — 4,6
678 100,0		704 100,0

Durch anhaltendes Kochen mit Salpetersäure entsta ferner eine in Wasser, Aether und Weingeist unlöslich

se, für deren Zusammensetzung Laurent die Formel $\text{H}_{14}(\text{NO}_2)_4\text{S}$ aufstellte.

Ber.	Gef.	Ber.
Formel $\text{C}_{26}\text{H}_{14}(\text{NO}_2)_4\text{S}$	n. d. Formel $\text{C}_{28}\text{H}_{16}(\text{NO}_2)_4\text{S}$	
C—312—57,6	57,9	C 336—59,1
H— 14— 2,6	2,7	H 16— 2,8
N— 56—10,3	10,5	N 56— 9,9
O—128—23,6	—	O 128—22,6
S— 32— 5,9	—	S 32— 5,6
542 100,0		568 100,0

Wenn auch die Analysen Laurent's genügend mit seiner Formel stimmen, so ist auf die erhaltenen Resultate nicht allzuviel zu geben, da die analysirten Körper durch Abwaschen gereinigt und nicht umkrystallisirt waren, und ausserdem in der Bromverbindung Brom und Schwefel, in der Nitroverbindung der Schwefel nicht bestimmt ist. Laurent's Nitroverbindung würde nach den für Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff gefundenen Werthen 2,0 Schwefel enthalten, was der Formel $\text{C}_{28}\text{H}_{16}(\text{NO}_2)_4\text{S}$ ($\text{S} = 5,6$) näher liegt als der Formel $\text{C}_{26}\text{H}_{14}(\text{NO}_2)_4\text{S}$ ($\text{S} = 5,9$). Laurent giebt an, dass sich bei der trocknen Destillation des Schwefelbenzens in der Vorlage eine geringe Menge eines sehr flüchtigen Körpers mit allen Eigenschaften von Schwefelkohlenstoff verdichte, wodurch die Gleichung, welche er für die Bildung des Stilbens und Thionessals von Schwefelbenzen aufstellt, gerechtfertigt würde:



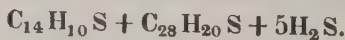
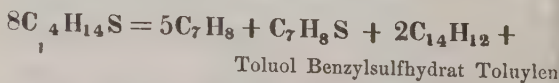
Bei der Destillation des Sulfo- und Disulfobenzols habe ich das Auftreten von CS_2 nicht beobachtet, aber auch bei anderer Behandlung des Schwefelbenzens ist mir der Nachweis dieses Körpers nicht gelungen. Ich destillirte gut ge-

trocknetes Schwefelbenzen in einer Retorte, die mit einem Kühlrohr verbunden war, welches in eine durch Kältemischung gekühlte Vorlage führte. Dieselbe enthielt nach Beendigung des Versuchs keine Spur einer Flüssigkeit.

Um festzustellen, ob sich bei der Destillation des Benzylsulfürs Schwefelkohlenstoff oder ein anderer kohlenstoffärmerer Körper bilde, führte ich diese Operation nach denselben Vorsichtsmassregeln aus. Das in der Vorlage erhaltene Destillat wurde im Wasserbade erhitzt; es blieb kein Schwefelkohlenstoff über. Nach kurzem Fractioniren spaltete es sich gerade auf in das bei 120° siedende Toluol und das zwischen 190°—95° übergehende Benzylsulfhydrat, es enthielt also auch keinen Körper von weniger als 7% Kohlenstoff.

Wenn meine Analysen für das Thionessal auf die Formel $C_{28}H_{20}S$ hinweisen, so wird dieselbe bestätigt durch die Versuche, welche ich im Folgenden beschreiben werde.

Für die Bildung der bei Destillation des Benzylsulfürs auftretenden Producte kann man die Gleichung aufstellen:

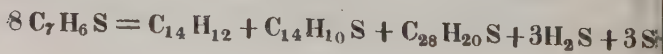


Tolallylsulfür Thionessal.

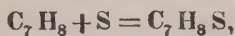
Man kann sich den Vorgang auch veranschaulichen, wenn man annimmt, das Benzylsulfhydrat spalte sich beim Erhitzen in Toluol und Sulfobenzol:



das Sulfobenzol zerfällt in Stilben, Tolallylsulfür und Thionessal:



der Schwefel bildet mit einem Theil des Toluols Benzolthiylhydrat:



Anschauungsweise, die um so mehr gerechtfertigt erscheint, als sich bei der Destillation des Sulfobenzols viel Schwefel¹⁾ bildet.

Das Thionessal ist, wie auch die Mehrzahl seiner Derivate eine äusserst constante, selbst gegen kräftige Reactionen sich indifferent verhaltende Verbindung. Eintragen von Thionessal in schmelzendes Kalihydrat, Erhitzen der wässrigen oder Benzol-Lösung mit Natrium, ja selbst Eintragen von Natrium in schmelzendes Thionessal verändern dasselbe nicht. Beim Erhitzen mit Kalium erhielt Laurent ein Schwefelkalium viel Kohle.

Verhalten des Thionessals gegen Brom.

Fein gepulvertes Thionessal wurde mit Wasser überzogen, tropfenweise Brom zugefügt und oft umgeschüttelt, bis sich die ganze Masse in ein gelblich gefärbtes körniges Pulver verwandelt hatte. Dasselbe wurde mit siedendem Aether, Aethergeist und Aether gewaschen und aus hochsiedendem Aetheröl, worin es sich schwer löste, umkrystallisirt. Es erstarrte sich beim Erkalten in harten, fest an den Gefäss-

¹⁾ Fleischer: Ueber Sulfobenzol und Disulfobenzol Ann. Chem. u. Pharm. 140, 239.

wänden haftenden, mikroskopischen Krystallen ab. Die schmelzen bei 265° — 70° . Ihre Zusammensetzung $C_{28}H_{17}Br_3S$. Durch Behandeln mit weingeistigem Kalium diese Verbindung nicht angegriffen. Sie verliert auch Brom beim Kochen der Lösung in wasserfreiem Benzol Natrium. Beim Eintragen von Natrium in die geschmolzene Verbindung entsteht Bromnatrium und viel Kohle. Sie lässt sich unzersetzt destilliren.

Mit Kalk geglüht gaben:

0,195 gr. 0,176 AgBr.

Mit Soda und Salpeter verbrannt lieferten

0,327 gr. 0,122 SBa_2O_4

Ber. n. d.	Gef.
Formel $C_{28}H_{17}Br_3S$	
C — 336 — 53,8	—
H — 17 — 2,7	—
Br — 240 — 38,4	38,4
S — 32 — 5,1	5,1
625—100,0.	

Durch directes Behandeln mit Brom geht dieser Körper in die Verbindung $C_{28}H_{16}Br_4S$ über, die völlig unlöslich in Aether, Weingeist und Steinöl ist. Mit dieser Verbindung gewaschen gaben 0,208 gr. 0,223 AgBr. entsprechend 45,6 % Br.

Die Formel $C_{28}H_{16}Br_4S$ verlangt 45,4 %.

Wird die Behandlung des Thionessals mit Brom längere Zeit fortgesetzt, so enthält die Mutterlauge Schwefel und es entsteht neben der festen Bromverbindung ein flüchtiger Körper, den ich nicht weiter untersucht habe.

Verhalten des Thionessals gegen oxydirende Substanzen.

Einwirkung von rauchender Salpetersäure.

Von rauchender Salpetersäure wird das Thionessal heftig angegriffen. Unter starker Entwicklung rother Dämpfe wird die Masse weich und löst sich beim Erwärmen zu einer tiefgelben Flüssigkeit, aus der sich beim Erkalten Nadeln absetzen. Durch Wasser wird aus der sauren Lösung ein hellgelbes Pulver gefällt, welches, fast unlöslich in Alkohol und Aether, sich in grossen Mengen siedenden Öls löst und beim Erkalten sich als amorphes Pulver abscheidet. Sein Schmelzpunkt liegt über 250° . Auf Platin erhitzt schmilzt es und verpufft.

Nach der Verbrennung mit Soda und Salpeter gaben:

	0,2155 gr.	0.075	SBa_2O_4	
Ber.				Gef.

1. d. Formel $\text{C}_{28}\text{H}_{16}(\text{NO}_2)_4\text{S}$

C	— 336 —	59,1	—
H	— 16 —	2,8	—
N+O	— 184 —	32,5	—
S	— 32 —	5,6	4,8
		568	— 100,0.

Die wässrige Mutterlauge enthält Schwefelsäure. Nach Eindampfen setzten sich aus derselben lange weisse Nadeln einer schwefelfreien Säure ab. Dieselbe war sehr

schwer in heissem Wasser, leichter in siedendem Wasser löslich. Aus Wasser krystallisirte sie meistens in aus Weingeist in gelblichen Blättchen von dem Aussehen der Benzoesäure. Ihr Schmelzpunkt lag bei 240° .

Diese Eigenschaften und ihre Analyse liessen die Nitrodracylsäure erkennen, die zuerst von Glénard¹⁾ durch Behandeln des Toluols mit raucher Salpetersäure erhalten und später von Fischer²⁾ und Beilstein und Wilbrand³⁾ näher beschrieben wurde.

Bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei gelangte man zu:

0,1395 gr. $0,259 \text{ CO}_2$ und $0,0365 \text{ H}_2\text{O}$.

Ber.

Gef.

n. d. Formel $\text{C}_7\text{H}_5(\text{NO}_2)\text{O}_2$

C — 84 — 50,3

50,1

H — 5 — 3,0

2,9

N — 14 — 8,4

—

O — 64 — 38,3

—

167-100,0.

Durch Kochen der Säure mit kohlensaurem Barium wurde das in schön ausgebildeten gelblichen Prismen krystallisirende Bariumsalz $\text{C}_7\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{O}_2\text{Ba} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ erhalten. Dasselbe verliert schon über Schwefelsäure sein Krystallwasser und löst sich dann nur schwer wieder. Aus der concentrirten wässrigen Lösung wird es durch starkem Alkohol gefällt. Es gaben von der bei 120° getrockneten Substanz 0,2265 gr. $0,1135 \text{ SBaO}_4$

1) Gmelin's Handb. VI. 396.

2) Fischer: Ueber Paranitrobenzoesäure. Ann. Chem. und Pharm. 127, 137.

3) Wilbrand und Beilstein: Isomerie in der Benzoegruppe Ann. Chem. und Pharm. 128, 257.

er. nach der Formel	Gef.
$C_7 H_4 (NO_2) O_2 Ba$	
$(NO_2) O_2 — 166 — 70,8$	—
Ba — 68,5 — 29,2	29,4
234,5 — 100,0.	

0,2745 gr. lufttrocknes Salz verloren beim Erhitzen
 0° 0,046 $H_2 O$.

0,2205 gr. verloren 0,035 $H_2 O$.

er. nach der Formel	Gef.	
$(NO_2) O_2 Ba + 2\frac{1}{2} H_2 O$	I.	II.
$(NO_2) O_2 Ba — 234,5 — 83,9$	—	—
$H_2 O — 45 — 16,1$	16,4	15,9
279,5 100,0		

Um die Identität dieser Säure mit der Nitrodracyl-
 saurer ausser allen Zweifel zu setzen, wurde sie in der von
 mir angegebenen Weise mit Zinn und Salzsäure re-
 agirt. Beim Erkalten der vom Zinn abfiltrirten salzsauren
 Flüssigkeit setzte sich die salzsaure Amidodracylsäure in farb-
 losen Prismen ab. Die saure Flüssigkeit wurde mit Soda
 alkalisch gemacht, und das Filtrat mit Essigsäure versetzt. Nach
 Eindampfen schied sich die Amidodracylsäure in lan-
 gen, farblosen Nadeln aus, die an der Luft röthlich wurden
 und übereinstimmend mit der Angabe Beilsteins bei 186°
 schmolzen.

Um festzustellen, ob bei fortgesetztem Behandeln Thionessals mit Salpetersäure sämtlicher Schwefel entfernt worden würde, wurden 1,006 gr. Thionessal einige Minuten mit schwefelfreier rauchender Salpetersäure gekocht, die abdampfende Säure immer durch neue ersetzt. Die selben lieferten 0,552 SBa_2O_4 entsprechend 7,6 % S.

Das Thionessal verlangt 8,2 %. 0,942 gr. der schwefelhaltigen Nitroverbindung gaben bei gleicher Behandlung 0,3045 SBa_2O_4 entsprechend 4,4 % S. die Verbindung $\text{C}_{28}\text{H}_{16}(\text{NO}_2)_4\text{S}$ verl. 5,6 % S. Wenn die gefundenen Zahlen auch nicht genau mit den berechneten übereinstimmen, muss man berücksichtigen, dass bei den verhältnissmässig grossen Mengen, welche zur Analyse angewandt wurden, Versuchsfehler nicht gut zu umgehen waren, und man wohl annehmen, dass der Schwefel bei dieser Behandlung des Thionessals vollständig als Schwefelsäure austritt.

Das entstehende schwefelfreie Nitroproduct besteht wahrscheinlich aus mehreren Verbindungen. Mit kohlensauren Alkalien gekocht war es unlöslich in Wasser, Theil leichter, zum Theil schwer, zum Theil unlöslich in Aether, Weingeist und Benzol. Aus diesen Lösungsmitteln schied es sich als kaum krystallinisches Pulver von constantem Schmelzpunkt ab. Von verschiedenen Krystallisationen lag der Schmelzpunkt des leichter Löslichen zwischen 100° und 110° , des schwerer Löslichen zwischen 140° und 160° .

Bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei gaben:

55 gr. des leichter Löslichen 0,3505 CO₂ u. 0,0525 H₂O

5 gr. des schwerer Löslichen (Schmelzp. 158) 0,4940 CO₂
u. 0,0645 H₂O

7 gr. „ „ „ 31 Cc. Nb. 12,5° C und
785 Mm. Druck:

7 gr. „ Unlöslichen 0,336 CO₂ und 0,0485 H₂O.

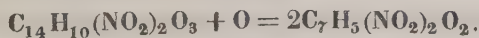
Ber. n. d.

Gef.

Formel C ₁₄ H ₁₀ (NO ₂) ₂ O ₃	I.	II.	III.
C — 168 — 52,9	51,3	51,9	51,8
H — 10 3,1	3,1	2,7	3,0
N — 28 8,8	—	9,8	—
O — 112 35,2	—	35,6	—
318—100,0	100,0		

Der grösste Theil des Nitroproducts ist wahrscheinlich der Formel C₁₄H₁₀(NO₂)₂O₃ zusammengesetzt. Rein die Verbindung schwierig zu erhalten, da bei zu kurzer Wirkung der Salpetersäure das Product schwefelhaltig ist, bei zu langer Behandlung fast nur Nitrodracylsäure gebildet wird.

Bei weiterem Behandeln mit Salpetersäure geht sie durch Aufnahme von Sauerstoff fast vollständig in Nitrodracylsäure



Sie wurde mit concentrirter Salpetersäure in zugeholzenen Röhren auf 140°—150° erhitzt. Beim Erkalten liess sich die Säure in langen Nadeln aus. Die Röhren liessen sich nach starkem Abkühlen ohne bedeutende Gasentwicklung öffnen. Man erhält die Nadeln völlig weiss, wenn man den Röhreninhalt auf einen mit Asbest verschlossenen Trichter giebt, abtropfen lässt, mit Aether und dann Wasser nachwäscht.

Mit weingeistigem Kali schwärzt sich die Nitroverbindung $C_{14}H_{10}(NO_2)O_3$ und bildet eine theerartige Masse. reducirenden Substanzen (Zinn und Salzsäure) behält sie ebenfalls schmierige, nicht krystallisirende Pro-

In den Mutterlaugen der Nitrodracylsäure ist noch geringe Menge einer andern Säure enthalten, welche nach dem Eindampfen im Wasserbade als gelbes krystallinisches Pulver absetzt.

Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf dreifach gebromte Thionessal $C_{28}H_{17}Br_3S$.

Die Verbindung $C_{28}H_{17}Br_3S$ löst sich unter steter Entwicklung rother Dämpfe mit rother Farbe in rauchender Salpetersäure. Nach längerem Kochen wurde aus der sauren Lösung durch Wasser ein gelbes Pulver gefällt, welches schwierig in heissem Alkohol löste und daraus beim Erkalten kaum krystallinisch absetzte. Es enthielt keinen Schwefel.

Seine Zusammensetzung entspricht der eines Nitro-Brom-Substitutionsproductes der stilbinigen Säure $C_{28}H_{20}$, welche bei der Behandlung von Bittermandelöl mit feuchtem Chlor, rauchender Schwefelsäure oder Chlorschwefel entsteht¹⁾.

Bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei ergaben sich:
0,234 gr. CO_2 und 0,0435 H_2O .

Mit Kalk geglüht lieferten:

0,1975 gr. 0,1221 AgBr:

1) Journ. f. pr. Ch. 35, 429.

Ber. n. d.	Gef.
Formel $C_{28}H_{17}Br_3(NO_2)_4O_5$	
C — 336 — 39,2	39,2
H — 17 — 2,0	2,0
Br — 240 — 28,0	27,5
N — 56 — 6,5	—
O — 208 — 24,3	—
857 — 100,0.	

Aus der Mutterlauge fiel nach dem Eindampfen eine in Wasser, Weingeist und Aether leicht lösliche Säure, deren Schmelzpunkt bei 180° lag, und deren Zusammensetzung dem Brom - Substitutionsproduct der Nitrostilbinsäure $H_{22}(NO_2)_2O_{10}$ entsprach, welche Laurent ¹⁾ durch Kochen von Stilben mit Salpetersäure erhielt. Sie ist etwas gelblich gefärbt, löslich in heissem Wasser und Alkohol.

Mit chromsaurem Blei verbrannt gaben:

0,2195 gr. CO_2 und 0,0535 H_2O .

Nach dem Glühen mit Kalk:

0,2315 gr. 0,157 AgBr.

Ber. n. d.	Gef.
Formel $C_{28}H_{19}(NO_2)_2Br_3O_{10}$	
C — 336 — 39,6	39,6
H — 19 — 2,3	2,7
Br — 240 — 28,4	28,2
N — 28 — 3,3	—
O — 224 — 26,4	—
847 — 100,0.	

Diese Säure gab mit kohlensaurem Barium ein in kleingelblichen Warzen krystallisirendes Bariumsalz von der Zusammensetzung $C_{28}H_{13}(NO_2)_2Br_3O_{10}Ba_4 + 8H_2O$.

¹⁾ Laurent: Ueber die Stilbenreihe. Journ. f. pr. Ch. 35, 429.

0,2645 gr. des lufttrockenen Salzes gaben 0,0985 S Ba
0,1775 gr. verloren beim Erhitzen auf 140° 0,0200 H

Ber. f. d.

obige Formel			Gef.
$C_{28}H_{13}(NO_2)_4Br_3O_{10}$	— 841	— 66,8	—
Ba	— 68,5	— 21,8	21,9
H ₂ O	— 144	— 11,4	11,3
	1053,5	— 100,0.	

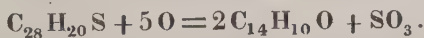
Einwirkung von chlorsaurem Kalium und Salzsäure

Uebergiesst man Thionessal mit concentrirter Salzsäure und fügt allmählig chlorsaures Kalium zu, so enthält die Flüssigkeit nach einiger Zeit Schwefelsäure, und das Thionessal hat sich in ein grün-gelbes körniges Pulver verwandelt. Am schnellsten und vollständigsten geschieht die Umwandlung, wenn man Thionessal mit chlorsaurem Kalium etwas Wasser zu einem innigen Gemenge anrührt und dann concentrirte Salzsäure in einem geräumigen Kolben zusetzt. Wenn alles Thionessal in eine homogene Masse verwandelt scheint, wird durch Erhitzen das Chlor vertrieben, mit Wasser verdünnt und abfiltrirt. Die Mutterlauge enthält keine organische Substanz. Die grüne Masse wird mit Alkohol ausgekocht, um etwas unverändertes Thionessal zu entfernen und das Ungelöste aus Benzol umkrystallisirt, woraus es in kurzen, weissen, glänzenden Nadelchen abscheidet. Schmelzpunkt derselben liegt bei 214°. Sie sind schwer löslich in Weingeist, mehr in siedendem Aether und Benzol. Bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei und Sauerstoff gaben: 0,2055 gr. 0,633 CO₂ und 0,1085 H₂O.

Ungefähr 0,100 gr. mit Kalk geglüht, lieferten kein AgCl; gleiche Menge mit Soda und Salpeter verbrannt, gaben SBa_2O_4 .

Ber. n. d.	Gef.
Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}$	
C = 168 — 86,6	86,6
H = 10 — 5,2	5,8
O = 16 — 8,2	7,6
194 — 100,0	100,0

Diese Verbindung entsteht also nach der Gleichung:



Sie entspricht dem Tolallylsulfür Märcker's:



Tolallylsulfür.

neue Verbindung.

Beim Kochen der Lösung in wasserfreiem Benzol schei-
sich Natron aus, und die Flüssigkeit hält einen Körper
st, dessen Schmelzpunkt $10-15^\circ$ höher liegt.

Beim Behandeln mit Brom, welches diese Verbindung
langsam angreift, entsteht ein Oel, woraus sich bei län-
em Stehen kleine weisse Krystalle absätzen.

Mit Phosphorsuperchlorid scheint neben POCl_3 und
hlich viel Kohle eine andere Verbindung zu entstehen,
aus dem Thionessal bei Behandlung mit demselben
genz (s. u.)

Verhalten des Thionessals gegen Phosphorchlorid

Thionessal wurde mit Phosphorsuperchlorid im Verhältniss von 1:2 Mol. im zugeschmolzenen Rohr auf 130° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Rohr unter ziemlich heftiger Gasentwicklung geöffnet. Es enthielt ein gelbes Oel und kleine gelblich gefärbte Krystalle. In Wasser eingegossen, wurde der ganze Röhreninhalt fest und entwickelte nach Zusatz von Natronlauge bei schwachem Erwärmen Schwefelwasserstoff. Als die Bildung dieses Gases nachlassen hatte, wurde die gelbe Masse zerrieben, mit Aether-Weingeist gewaschen, und der weisse Rückstand aus Aether umkrystallisirt. Er setzte sich beim Verdunsten in kummel-seide-glänzenden, strahlig vereinigten Nadeln ab.

Aus siedendem Alkohol, worin sich das rohe Product äusserst langsam löst, setzt es sich als schwach-gelblich gefärbtes Pulver ab. Dasselbe ist dann mit einem Oel unreinigt, wodurch der Schmelzpunkt erheblich erniedrigt wird. Aus Benzol, worin die neue Verbindung sich ziemlich leicht löst, scheidet sie sich wie aus Aether in glänzenden büschelförmigen Nadeln aus. Bei 128° wird sie weich und schmilzt zw. $130^{\circ} - 32^{\circ}$. Durch Einschliessen mit Wasser oder weingeistigem Ammoniak und Erhitzen auf 180° , sowie durch Erhitzen der Lösung in Benzol mit Natrium wird nichts verändert.

Bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei gaben:

0,191 gr. $0,475 \text{ CO}_2$ und $0,074 \text{ H}_2\text{O}$.

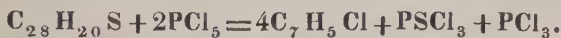
Nach dem Glühen mit Kalk:

0,1725 g. 0,199 Ag Cl.

Ber. n. d.

Formel C_7H_5Cl	Gef.
C = 84 — 67,5	67,6
H = 5 — 4,0	4,3
Cl = 35,5 — 28,5	28,5
124,5 — 100,0	100,4

Körper kann sich gebildet haben nach der Gleichung:



Vielleicht ist seine Formel zu verdoppeln und $C_{14}H_{10}Cl_2$ schreiben. Er wäre dann isomer mit dem Anthracen-chlorid Andersons. Identisch scheint er mit demselben zu sein, da Andersons Verbindung leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Aether ist, auch durch weingeistiges Hydrat in Chloranthracen $C_{14}H_9Cl$ verwandelt wird.

Verhalten des Thionessals gegen Schwefelsäure.

In Nordhäuser Vitriolöl löst sich das Thionessal in der Wärme, in englischer Schwefelsäure bei gelindem Erwärmen in grüner Farbe, unter Entwicklung von schwefliger Säure. Nach Wasser wird ausser etwas unzersetztem Thionessal nichts abgeschieden. Neutralisirt man die saure Flüssigkeit mit kohlensaurem Barium, filtrirt und dampft das Filtrat ein, setzt sich das Bariumsalz einer neuen Säure in harten

weissen Krusten ab. Dasselbe ist leicht löslich in Wasser, wird aus wässriger Lösung durch starken Alkohol gefällt. Es besitzt die Zusammensetzung



Das Krystallwasser verliert es vollständig erst bei starker Erhitzen.

Es lieferten:

- I. 0,2195 gr. des bei 150° getrockneten Salzes 0,271 CO₂
0,0485 H₂O
II. 0,1870 gr. „ „ „ „ „ 0,2275 CO₂
0,050 H₂O

0,233 gr. wasserfreies Salz gaben 0,109 S Ba₂ O₄

Ber. n. d.	Gef.	
Formel C ₇ H ₅ SO ₄ Ba	I.	II.
C = 84 — 33,1	33,6	33,3
H = 5 — 2,0	2,4	2,3
Ba = 68,5 — 27,0	—	27,4
S = 32 — 12,6	—	—
O = 64 — 25,3	—	—
253,5 — 100,0		

Beim Erhitzen auf 150° verloren

0,4755 gr. 0,055 H₂O.
gef.

Die Formel verl. 12,4 11,6.

Durch doppelte Zersetzung des Bariumsalzes mit berechneter Menge von schwefelsaurem Zink wurde Zinksalz dargestellt. Da dasselbe in Wasser äusserst leicht löslich ist, so wurde die concentrirte wässrige Lösung mit Alkohol versetzt. Es krystallisirt in kleinen weissen Blättern oder Nadeln, die beim Verdunsten des Alkohols zerfliesen. Es besitzt die Zusammensetzung C₇H₅SO₄Zn.

0,1645 gr. b. 140° getrocknet gaben 0,0315 Zn₂O.

Ber. nach der Formel

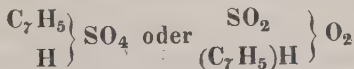
$C_7H_5SO_4Zn$	Gef.
$C_7H_5SO_4 = 185$ — 85,1	—
$Zn = 32,5$ — 14,9	15,3

Durch Zersetzung des Bariumsalzes mit Schwefelsäure vorsichtiges Eindampfen erhält man die freie Säure. selbe ist zerfliesslich. Aus der wässerigen Lösung wird durch absoluten Alkohol gefällt in weissen glänzenden Nadeln. Aus schwachem Alkohol krystallisirt sie in weissen schelförmig gruppirten Nadeln. Beim Erhitzen auf 250° schwärzen dieselben sich. Beim Erhitzen auf Platinblech verbrennen sie, ohne vorher zu schmelzen.

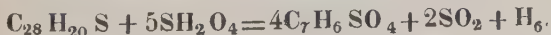
Nach dem Verbrennen mit Soda und Salpeter gaben 13 gr. 0,2728 Ba₂O₄ entspr. 17,50% S.

Die Formel verlangt 17,20%.

rationelle Formel der Säure ist



kann entstehen nach der Gleichung:



Verhalten des Thionessals gegen glühenden Natronkalk.

Thionessaldämpfe wurden über glühenden Natronkalk geleitet und das Destillat in einer gut gekühlten Vorlage

aufgefangen. Um eine vollständige Zersetzung des Thionessals herbeizuführen, ist es nöthig, den Natronkalk in ständigem Glühen zu erhalten, da sonst fast immer un-
ändertes Thionessal übergeht, welches von dem entstandenen Zersetzungsprodukt nur schwierig zu trennen ist.

Letzteres besteht in einem leichten schwefelgelben Pulver, welches sich durch Waschen mit wenig Aether von einem gelben Oel befreien lässt. Es löst sich leicht in Aether, schwer und langsam in Alkohol. Aus diesem setzt es sich beim Erkalten in gelben Flocken ab. Es enthält Schwefel, den es beim Behandeln mit concentrirter Salpetersäure selbst beim Erhitzen auf 130° im zugeschmolzenen Röhren nicht völlig verliert.

Sein Kohlen- und Wasserstoffgehalt entspricht dem Mäcker's Tolallylsulfür. Es schmilzt bei 165° und erstarrt bei 164° beim Einwerfen eines Sandkorns.

(Mäcker giebt für das Tolallylsulfür den Schmelzpunkt 143°—45° an.)

Mit chromsaurem Blei verbrannt lieferten:

0,1855 gr. 0,546 CO₂ und 0,083 H₂O.

Ber. n. d. Formel

$C_{14}H_{10}S$	Gef.
C = 168 — 80,0	80,2
H = 10 — 4,8	4,8
S = 32 — 15,2	—
210	100,0

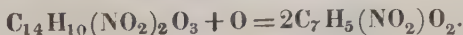
Aus dem durch Aether vom Rohproduct entfernten Rückstand setzen sich beim Stehen kleine weisse Krystalle ab.

Mit der näheren Untersuchung dieser Verbindungen bin ich noch beschäftigt.

Vortrag zur Einwirkung von rauchender Salpetersäure mit Thionessal.

Für die Seite 15 aufgestellte Formel des bei Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Thionessal entstehenden Nitroproductes spricht ausser den oben angeführten Analysen auch folgender Versuch, den ich anstellte, als Vorliegendes bereits gedruckt war. Die Nitroverbindung (Schmelzpunkt 150° — 600°) wurde mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure mehrere Tage gekocht. Aus der grünen Flüssigkeit schieden sich beim Erkalten weisse glänzende Blättchen einer Säure aus, welche die Eigenschaften der Nitrodracylsäure besass. Das ungelöste Harz löste sich zum Theil bei längerem Kochen in Sodalösung, und aus dieser wurde durch Säuren ebenfalls Nitrodracylsäure abgeschieden.

Es entsteht also die Nitrodracylsäure aus diesem Nitrodracylproduct einfach durch Hinzutreten eines Atoms O nach der oben aufgestellten Gleichung:



Nach den vorliegenden Untersuchungen erh

Allylgruppe.

$\left. \begin{matrix} \text{C}_3\text{H}_5 \\ \text{C}_3\text{H}_5 \end{matrix} \right\}$ Allyl entsteht durch Erhitzen von Allyljodid $\text{C}_3\text{H}_5\text{J}$ mit Natrium.

$\left. \begin{matrix} \text{C}_3\text{H}_5 \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{O}$ Allylalkohol.

$\left. \begin{matrix} \text{C}_3\text{H}_5 \\ \text{Cl} \end{matrix} \right\}$ Allylchlorid entsteht durch Einwirkung von PCl_5 auf Allylalkohol.

$\left. \begin{matrix} \text{C}_3\text{H}_5 \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{S}$ Allylsulphydrat entsteht durch Einwirkung von KHS auf Allyljodid.

$\left. \begin{matrix} \text{C}_3\text{H}_5 \\ \text{C}_3\text{H}_5 \\ \text{C}_3\text{H}_5 \\ \text{C}_3\text{H}_5 \end{matrix} \right\} \text{S}$ Allylsulfür (unbek.) könnte entstehen durch trockne Destillation des Propylsulfids ($\text{C}_3\text{H}_7\text{S}$)

$\left. \begin{matrix} \text{C}_3\text{H}_5 \\ \text{C}_3\text{H}_5 \end{matrix} \right\} \text{S}$ Allylsulfid.

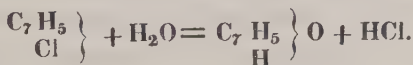
$\left. \begin{matrix} \text{C}_3\text{H}_5 \\ \text{C}_3\text{H}_5 \end{matrix} \right\} \text{O}$ Allyläther.

an folgende Reihe analog der Allylgruppe.

Tolallylgruppe.

$\left. \begin{smallmatrix} \text{H}_5 \\ \text{H}_5 \end{smallmatrix} \right\}$ Tolallyl (unbek.) isomer mit Anthracen und dem Tolan Limprichts, entsteht vielleicht beim Erhitzen von Tolallylchlorid $\text{C}_7\text{H}_5\text{Cl}$ oder von Tolallyläther $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}$ mit Natrium.

$\left. \begin{smallmatrix} \text{H}_5 \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right\} \text{O}$ Tolallylalkohol (unbek.), isomer mit Bittermandelöl, könnte entstehen beim Erhitzen von Tolallylchlorid mit wässrigen Alkalien:

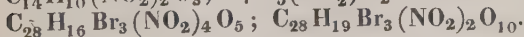
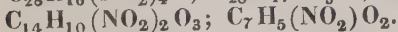
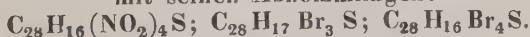


$\left. \begin{smallmatrix} \text{H}_5 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} \right\}$ Tolallylchlorid entsteht durch Einwirkung von PCl_5 auf Thionessal (Tolallylsulfür).

$\left. \begin{smallmatrix} \text{H}_7 \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right\} \text{S}$ Tolallylsulphydrat (unbek.) entsteht vielleicht beim Behandeln von Tolallylchlorid mit weingeist. KHS.

$\left. \begin{smallmatrix} \text{H}_5 \\ \text{H}_5 \\ \text{H}_5 \\ \text{H}_5 \end{smallmatrix} \right\} \text{S}$ Tolallylsulfür (Thionessal).

mit seinen Abkömmlingen:



$\left. \begin{smallmatrix} \text{H}_5 \\ \text{H}_5 \end{smallmatrix} \right\}$ Tolallylsulfid (Märckers Tolallylsulfür).

$\left. \begin{smallmatrix} \text{H}_5 \\ \text{H}_5 \end{smallmatrix} \right\} \text{O}$ Tolallyläther entsteht durch Behandeln von Tolallylsulfür mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure.

Allylgruppe.

$\begin{matrix} \text{C}_3\text{H}_5 \\ \text{H} \end{matrix} \Bigg\} \text{SO}_4$ Allylschwefelsäure entsteht durch Einwirkung von SH_2O_4 auf Allylalkohol.

$\begin{matrix} \text{C}_3\text{H}_5 \\ \text{CN} \end{matrix} \Bigg\}$ Cyanallyl entsteht durch Einwirkung von AgCN Tolallyljodid.

$\begin{matrix} \text{C}_3\text{H}_5 \\ \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \Bigg\} \text{N}$ Allylamin entsteht bei Einwirkung von Allyldid auf Ammoniak.

etc.

etc.

Leider bin ich durch meinen Fortgang von Greifwald verhindert, diese Untersuchungen weiter zu führen. Dieselben würden wahrscheinlich besonders in Bezug auf das Radical der Tolallylreihe interessante Aufschlüsse liefern.

Wenn es mir auch nicht gelungen ist, aus dem Anthracen eine Verbindung darzustellen, die mit einem Körper der Tolallylgruppe identisch wäre, so spricht dies

Tolallylgruppe.

⁵ } SO_4 Tolallylschwefelsäure entsteht durch Einwirkung von SH_2O_4 auf Tolallylsulfür.

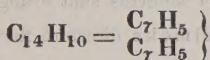
⁵ } Tolallylcyamid (unbek.) entsteht vielleicht ebenso wie das Allylcyamid.

⁵ } N Tolallylamin (unbek.) entsteht vielleicht durch Erhitzen von Tolallylchlorid mit wässrigem Ammoniak.

etc.

etc.

stand doch nicht gegen die Annahme, dass das Anthra- als Tolallyl:



esehen werden könne, da es bis jetzt noch nicht möglich gewesen, aus dem isolirten Allyl Allylverbindungen aufzustellen.

VITAE CURRICULUM.

Natus sum Hermannus Antonius Mauritius Fleischer diem-
mensis Januarii anno MDCCCXLIII Cliviis parentibus Mauritio pro-
pore matre Sophia de gente Niemeyer quos adhuc superstites pio ga-
toque animo veneror. Fidei addictus sum evangelicae. Nono vitae an-
gymnasium Cliviense tum Helmcke direttore florens adii. Ab anno LX
patrem Berolinum vocatum secutus gymnasium Fridericianum frequen-
tavi quod etiam nunc direttore Krech, viro celeberrimo, summe veneran-
tatur floret. Quo loco facere non possum, quin omnibus hujus scholae pro-
ceptoribus optime de me meritis, imprimis patri optimo carissimo gra-
tiam quam maximas.

Tempore anni LXI auctumnali examine superato in Saxoniam pro-
cessi. Halas me contuli rei metallicaе operam daturus. Uno anno peracto Ber-
olinum reverti ubi studio chemico incumberem. Ab Ill. Beseler ha-
bitum Fridericae Guillelmae rectore magnifico in civium academicorum numerum
receptus apud Ill. Muellenhoff gratiosi philosophorum ordinis decanum
nomen professus sum. Post tria semestria nomine laboratorii chemici Ge-
orgii phiswaldensis in dies crescente permotus hoc in oppidum transmigravi
ab Ill. Bardeleben h. t. rectore magnifico receptus Ill. Baier spec-
tissimo philosophorum decano nomen dedi.

Disserentes audivi:

De chemia experimentalis: v. v. Ill. Mitscherlich, H. Ros-
sim Limpricht.

De chemia theoretica, analytica: v. v. Ill. Rose, Sonnenschein
Schwanert.

De chem. physiolog., de venenis investigandis: Exp. Otto.

De capitibus quibusdam e chemia delectis: v. v. Ill. Dubois-Rey-
mond, Rammelsberg, Limpricht.

De technologia chemica: v. Ill. Magnus.

De physice: v. Ill. Magnus, Dove.

De mathematicis: v. Ill. Koenigsberger.

De oec. nat.: v. Ill. Friedländer.

In excursionibus zoologicis dux mihi erat v. Ill. Münter.

In laboratorio chemico duces erant mihi v. v. Ill. Limpricht,
Schwanert, Sonnenschein.

Quibus viris omnibus praeclare de me meritis imprimis praeceptoribus
missimis, professoribus celeberrimis, Limpricht et Schwanert gratias
loco ago nec unquam non habebo quam maximas.

SENTENTIAE CONTROVERSAE.

I.

Philosophorum graecorum de chemia merita nulla.

II.

A duobus Japetionidis ut genus humanum oriretur, factum non potuit.

III.

Agricola metallica artis pater.

IV.

Id quod Liebig¹⁾ dixit: „Es giebt keine Kräfte, die einander näher stehen als die chemische Kraft und Lebenskraft“ rejiciendum.

1) Chem. Briefe I, 239.